

06.10.2004

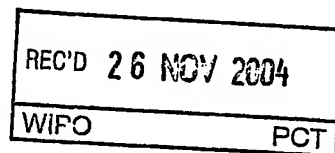
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 5 6 1 5 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 5 6 1 5 8]



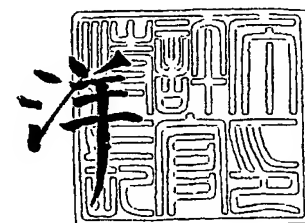
出 願 人 J S R 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 2 3 4 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03NG10547
【提出日】 平成15年10月16日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C01B 33/02
C01B 51/01

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
【氏名】 松木 安生

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
【氏名】 酒井 達也

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
【氏名】 岩沢 晴生

【特許出願人】
【識別番号】 000004178
【氏名又は名称】 J S R 株式会社

【代理人】
【識別番号】 100080609
【弁理士】
【氏名又は名称】 大島 正孝

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 006954
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【物件名】 図面 1
【包括委任状番号】 9712830

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

シリコン化合物およびコバルト化合物を含有することを特徴とする、シリコン・コバルト膜形成用組成物。

【請求項 2】

上記シリコン化合物が、下記式 (1)



ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基を表し、aは1以上の整数であり、aおよびbは正の整数である、但しaが1のときbは4であり、aが2以上の整数のときbは $2a-2$ 、 $2a$ または $2a+2$ である。

で表される化合物である請求項1に記載のシリコン・コバルト膜形成用組成物。

【請求項 3】

上記コバルト化合物が、配位子COおよび π 配位子の少なくともいずれか一方を有するコバルト錯体である請求項1または2に記載のシリコン・コバルト膜形成用組成物。

【請求項 4】

基体上に請求項1ないし3のいずれかに記載のシリコン・コバルト膜形成用組成物の塗膜を形成し、次いで熱および/または光処理することを特徴とする、シリコン・コバルト膜の形成方法。

【請求項 5】

請求項4の方法により形成されたシリコン・コバルト膜。

【書類名】明細書

【発明の名称】シリコン・コバルト膜形成用組成物、シリコン・コバルト膜およびその形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン・コバルト膜およびその形成法、形成用組成物に関する。さらに詳しくは、MOS型半導体装置の製造に関し、特にシリサイド化されたゲート電極およびソース・ドレイン領域を備えた半導体装置の製造に有用なシリコン・コバルト膜形成用組成物、シリコン・コバルト膜およびその形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置が高集積化されパターンが微細化されるにともなう、ゲート電極の低抵抗化が要求されている。ゲート電極を低抵抗化する方法としてSALICIDE (Self-Aligned Silicide) 技法によりゲート電極をシリサイド化する方法が知られている。

【0003】

シリコン半導体に於いては配線用金属材料とシリコンとの界面の仕事関数によりオーミック接合を形成するために、シリコン層表面をCo、Ni、Au、Ag、Ti、Pd、Alなど他種金属とシリサイド等で変成する方法が多く使用されている。さらにシリサイドとしてはシリサイド自体の比抵抗、シリコンとの格子定数のマッチングの点よりコバルトシリサイドが多く用いられている(特許文献1参照)。

【0004】

これらのシリサイドは、通常、Co、Ni、Au、Ag、Ti、Pd、Alなどの金属膜を真空蒸着法やスパッタリング法、プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法、熱CVD法、光CVD法、MOCVD法 (Metal organic CVD) などの真空プロセスでシリコン膜上に積層した後、高温にて処理することによりシリサイド化する方法が一般的である(非特許文献1および非特許文献2参照)。

【0005】

しかし、これら蒸着法では、物理蒸着および化学蒸着に関わらず気相中でシリコンおよびコバルトを堆積するために、装置が大掛かりでコストが高く且つ粒子や酸化物が生じ易いので大面積基板への塗膜が困難であり、且つ生産コストが高いという問題があった。

【0006】

また、蒸着法では物理蒸着、化学蒸着に関係なく真空下でガス状になる化合物を使用するために、原料の化合物が制約され且つ密閉性の高い真空装置を必要とし、これがまた製造コストを高める要因になっていた。

【0007】

一方、種々の電気回路には、電圧降下、電圧分割、モジュール熱発生用などのため抵抗器が用いられている。一般に抵抗器は、その目的や設置位置等に応じて種々の電気抵抗値を持つものを複数使用することが必要となるため、このような抵抗器を有する電気回路は一定の大きさを有することを余儀なくされ、電気機器の小型化の阻害原因となっている。

【0008】

もし配線材料に任意の電気抵抗を付与することができれば、回路中の抵抗器の多くは不要となり、電気機器の小型化に資することは明らかである。このような配線材料としてシリコン・コバルト合金(コバルトシリサイド)が有望視されているが、上記したようにその形成には大掛かりな装置が必要であり、コスト高となるためこの分野での検討はほとんどなされていない。

【0009】

上記のような事情のもと、高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコン・コバルト膜の工業的成膜法が強く求められていた。

【特許文献1】特許第3382743号公報

【非特許文献1】Jpn. J. Appl. Phys. vol 40, pp 2778 (2001年)

【非特許文献2】応用物理、第63巻、第11号、pp 1093 (1994年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、その目的は、高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコン・コバルト膜を簡便に形成するための組成物、その組成物を用いてシリコン・コバルト膜を形成する方法およびその方法により形成されたシリコンコバルト膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明によれば、本発明の上記目的は、第一に、シリコン化合物およびコバルト化合物を含有することを特徴とする、シリコン・コバルト膜形成用組成物によって達成される。

【0012】

また、本発明の上記目的は、第二に、基体上に上記のシリコン・コバルト膜形成用組成物の塗膜を形成し、次いで熱および／または光処理することを特徴とする、シリコン・コバルト膜の形成方法によって達成される。

【0013】

さらに本発明の上記目的は、第三に、上記の方法により形成されたシリコン・コバルト膜によって達成される。

【発明の効果】

【0014】

本発明によると、高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコン・コバルト膜を簡便に形成するための組成物、その組成物を用いてシリコン・コバルト膜を形成する方法およびその方法により形成されたシリコン・コバルト膜が提供される。本発明の方法により形成されるシリコン・コバルト膜はその電気特性を半導体領域から導電性領域まで任意にコントロールすることができ、太陽電池や種々の電気回路に好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0016】

シリコン・コバルト膜形成用組成物

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物は、シリコン化合物およびコバルト化合物を含有する。

【0017】

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物に含有されるシリコン化合物は、本発明の目的を達成することができる限り、その種類は問わない。例えば下記式(1)



【0018】

ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基を表し、aは正の整数である。但しaが1のときbは4であり、aが2以上の整数のときbは $2a-2$ 、 $2a$ または $2a+2$ である。

で表される化合物であることができる。

【0019】

上記式(1)におけるXの1価の有機基としては、例えば、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数2~12のアルキニル基および炭素数6~12の芳香族基等を挙げることができる。

【0020】

また、ハロゲン原子としては、例えば塩素原子および臭素原子を挙げることができる。

【0021】

上記式(1)において、Xとしては水素原子またはハロゲン原子であることが好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

【0022】

上記式(1)で表される化合物としては、例えばハロゲン化シラン化合物、環状シラン化合物、鎖状シラン化合物、スピロ構造のシラン化合物、および多環状シラン化合物ならびにこれらシラン化合物に光を照射した高分子量化シラン化合物等を挙げることができる。これらのうち、ハロゲン化シラン化合物、環状シラン化合物および鎖状シラン化合物が好ましく、環状シラン化合物がさらに好ましい。

【0023】

これら化合物の具体例としては、ハロゲン化シラン化合物として、例えばテトラクロロシラン、テトラブロモシラン、ヘキサクロロジシラン、ヘキサブロモジシラン、オクタクロロトリシラン、オクタブロモトリシラン等；
環状シラン化合物として、例えばシクロトリシラン、シクロテトラシラン、シクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、ヘプタシラン、シクロオクタシラン等；

【0024】

鎖状シラン化合物として、例えばn-ペンタシラン、iso-ペンタシラン、neo-ペンタシラン、n-ヘキサシラン、n-ヘプタシラン、n-オクタシラン、n-ノナシラン等；

【0025】

スピロ構造のシラン化合物として、例えば1, 1'-ビシクロブタシラン、1, 1'-ビシクロペンタシラン、1, 1'-ビシクロヘキサシラン、1, 1'-ビシクロヘプタシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロペンタシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロヘキサシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロヘプタシラン、1, 1'-シクロペンタシリルシクロヘキサシリルシラン、1, 1'-シクロペンタシリルシクロヘプタシラン、1, 1'-シクロヘキサシリルシクロヘプタシラン、スピロ[2. 2]ペンタシラン、スピロ[3. 3]ヘプタシラン、スピロ[4. 4]ノナシラン、スピロ[4. 5]デカシラン、スピロ[4. 6]ウンデカシラン、スピロ[5. 5]ウンデカシラン、スピロ[5. 6]ウンデカシラン、スピロ[6. 6]トリデカシラン等；

【0026】

多環状シラン化合物として、例えばヘキサシラプリズマン、オクタシラキューバン等を挙げることができる。

【0027】

これらの具体例のうち、特に好ましい具体例としては、シクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロテトラシラン、シリルシクロテトラシラン、シクロトリシラン、シリルシクロトリシランが挙げられる。

【0028】

上記シリコン化合物は単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0029】

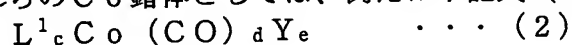
本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物に含有されるコバルト化合物は、本発明の目的を達成することができる限り、その種類は問わない。

【0030】

配位子COおよび π 配位の配位子の少なくともいずれか一方を有するCo錯体が好ましく用いられる。

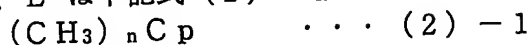
【0031】

これらのCo錯体としては、例えば下記式(2)



【0032】

ここで、 L^1 は下記式(2) - 1

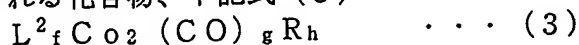


【0033】

ここで、 Cp は η^5 -シクロペンタジエニル基でありそして n は0~5の整数である、

で表される基、インデニル基、または1, 3-シクロオクタジエン、1, 4-シクロオクタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ブタジエン、ノルボルナジエンおよびアリルのうちから選択される配位子であり、 Y はハロゲン原子、水素原子、メチル基またはエチル基であり、 c は1または2であり、 d は0、1、2または4であり、 e は0または2であり、 $c + d + e$ は2、3、4または5である。 c が2のときは、2の L^1 は同一であっても互いに異なっているもよい。

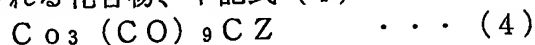
で表される化合物、下記式(3)



【0034】

ここで、 L^2 の定義は上記式(2) - 1と同じであるかまたは1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、アリル、ノルボルナジエンおよびシクロオクテンのうちから選択される配位子であり、 R はハロゲン原子、 $PhC:::CPh$ (:::は三重結合を意味する)、 CCH_3 、 CH_3 、 CH_2 、 CH または CPh であり、 f は0、1、2または4であり、 g は1、2、4、6または8であり、 h は0、1または2であり、 $f + g + h$ は4、6、7または8である。

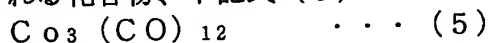
で表される化合物、下記式(4)



【0035】

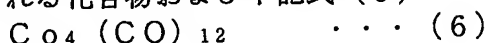
ここで、 Z はハロゲン原子である。

で表される化合物、下記式(5)



【0036】

で表される化合物および下記式(6)



【0037】

で表される化合物を挙げることができる。

【0038】

上記式(2)で表される錯体としては、例えば、

シクロペンタジエニルコバルトジカルボニル、シクロペンタジエニルコバルトカルボニルジフルオリド、シクロペンタジエニルコバルトカルボニルジクロライド、シクロペンタジエニルコバルトカルボニルジプロマイド、シクロペンタジエニルコバルトカルボニルジヨード、ビスシクロペンタジエニルコバルト、ビスシクロペンタジエニルコバルトカルボニル、メチルシクロペンタジエニルコバルトジカルボニル、メチルシクロペンタジエニルコバルトカルボニルジフルオリド、メチルシクロペンタジエニルコバルトカルボニルジクロライド、メチルシクロペンタジエニルコバルトカルボニルジプロマイド、メチルシクロペンタジエニルコバルトカルボニルジヨード、ビスメチルシクロペンタジエニルコバルト、ビスメチルシクロペンタジエニルコバルトカルボニル、ビスメチルシクロペンタジエニルジコバルトジカルボニル、テトラメチルシクロペンタジエニルコバルトジカルボニル、テトラメチルシクロペンタジエニルコバルトカルボニルジフルオリド、テトラメチルシクロペンタジエニルコバルトカルボニルジクロライド、テトラメチルシクロペンタジエニルコバルトカルボニルジプロマイド、テトラメチルシクロペンタジエニルコバルトカルボニルジヨード、ビステトラメチルシクロペンタジエニルコバルト、ビステトラメチルシクロペンタジエニルコバルトカルボニル、シクロペンタジエニルインデニルコバルト、テトラメチルシクロペンタジエニルインデニルコバルト、1, 4-シクロオクタジエニルコバルトジカルボニル、1, 4-シクロオクタジエニルコバルトカルボニル

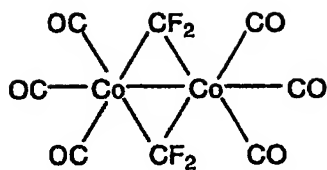
ジフルオライド、1, 4-シクロオクタジエニルコバルトカルボニルジクロライド、1, 4-シクロオクタジエニルコバルトカルボニルジプロマイド、1, 4-シクロオクタジエニルコバルトカルボニルジヨーダイト、ビス(1, 4-シクロオクタジエニル)コバルト、ビス(1, 4-シクロオクタジエニル)コバルトカルボニル、1, 5-シクロオクタジエニルコバルトカルボニルジフルオライド、1, 5-シクロオクタジエニルコバルトカルボニルジクロライド、1, 5-シクロオクタジエニルコバルトカルボニルジプロマイド、1, 5-シクロオクタジエニルコバルトカルボニルジヨーダイト、ビス(1, 5-シクロオクタジエニル)コバルト、ビス(1, 5-シクロオクタジエニル)コバルトカルボニル、1, 4-シクロオクタジエニルインデニルコバルト、1, 5-シクロオクタジエニルインデニルコバルト、インデニルコバルトジカルボニル、インデニルコバルトカルボニルジフルオライド、インデニルコバルトカルボニルジクロライド、インデニルコバルトカルボニルジプロマイド、インデニルコバルトカルボニルジヨーダイト、ビスインデニルコバルト、ビスインデニルコバルトカルボニル、 η^3 -アリルコバルトトリカルボニル、 η^3 -アリルコバルトカルボニルジフルオライド、 η^3 -アリルコバルトカルボニルジクロライド、 η^3 -アリルコバルトカルボニルジプロマイド、 η^3 -アリルコバルトカルボニルジヨーダイト、ビスシクロオクタジエニルコバルト、ビス- η^3 -アリルコバルトカルボニル、シクロペンタジエニルシクロオクタジエニルコバルト、シクロペンタジエニルテトラメチルシクロペンタジエニルコバルト、テトラメチルシクロペンタジエニルシクロオクタジエニルコバルト、シクロペンタジエニルメチルシクロペンタジエニルコバルト、メチルシクロペンタジエニルテトラメチルシクロペンタジエニルコバルト、メチルシクロペンタジエニルシクロオクタジエニルコバルト、シクロペンタジエニルシクロオクタテトラエニルコバルト、シクロペンタジエニル- η^4 -1, 3-ブタジエニルコバルト、シクロペンタジエニルノルボルナジエニルコバルト、コバルトハイドライドテトラカルボニル、シクロペンタジエニルコバルトジハイドライドカルボニル、メチルシクロペンタジエニルコバルトジハイドライドカルボニル、テトラメチルシクロペンタジエニルコバルトジハイドライドカルボニル、メチルコバルトテトラカルボニル、エチルコバルトテトラカルボニルを挙げることができる。

【0039】

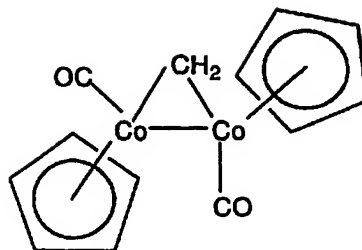
また、上記式(3)で表される錯体としては、例えばビスシクロペンタジエニルジコバルトジカルボニル、ビステトラメチルシクロペンタジエニルジコバルトジカルボニル、オクタカルボニルジコバルト、ノルボルニルヘキサカルボニルジコバルト、シクロオクチルヘキサカルボニルジコバルト、ビスシクロペンタジエニルジメチルジカルボニルジコバルト、テトラアリルジコバルトジヨーダイト、ビス(1, 3-シクロヘキサジエニル)テトラカルボニルジコバルト、ビスノルボルニルテトラカルボニルジコバルト、ビスペンタシクロペンタジエニルジカルボニルジコバルトおよび下記式(i)~(v)のそれぞれで表される錯体を挙げることができる。

【0040】

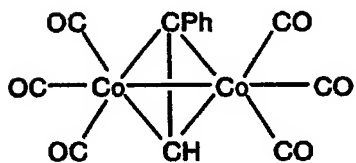
【化 1】



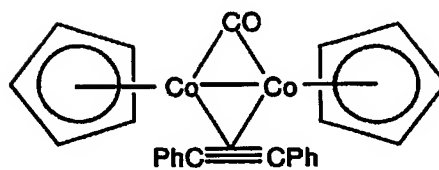
(i)



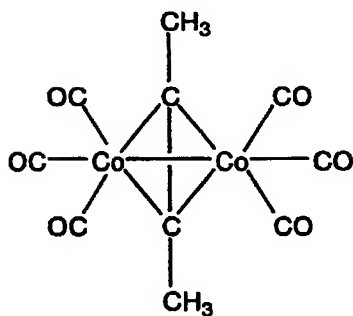
(ii)



(iii)



(iv)



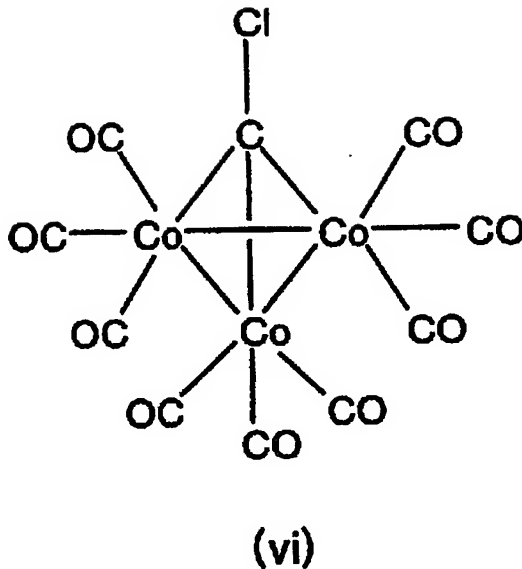
(v)

【0041】

上記式(4)で表される錯体としては、例えば下記式(vi)で表される錯体を挙げることができる。

【0042】

【化2】



【0043】

これらのうち、好ましい錯体はビスシクロペンタジエニルコバルト、ビステトラシクロペンタジエニルコバルト、ビス(1, 4-シクロオクタジエニル)コバルト、ビス(1, 5-シクロオクタジエニル)コバルト、ビスインデニルコバルト、シクロペンタジエニルコバルトジカルボニル、メチルシクロペンタジエニルコバルトカルボニル、テトラメチルペンタジエニルコバルトカルボニル、1, 4-シクロオクタジエニルコバルトジカルボニル、1, 5-シクロオクタジエニルコバルトジカルボニル、インデニルコバルトジカルボニル、 η^3 -アリルコバルトトリカルボニル、シクロペンタジエニル(1, 4-シクロオクタジエニル)コバルト、シクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエニル)コバルト、シクロペンタジエニルインデニルコバルト、1, 4-シクロオクタジエニルインデニルコバルト、1, 5-シクロオクタジエニルインデニルコバルトである。

【0044】

これらのコバルト化合物は、単独で、あるいは2種以上一緒に使用することができる。

【0045】

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物において、上記シリコン化合物とコバルト化合物の割合は、後述するとおり、その目的とするシリコン・コバルト膜の用途に応じて適宜に設定することができる。

【0046】

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物は、上記シリコン化合物とコバルト化合物の他に、必要に応じてその他の成分を含有することができる。

【0047】

このようなその他の成分としては、例えば、金属または半導体の粒子、金属酸化物の粒子、界面活性剤等を挙げることができる。

【0048】

上記金属または半導体の粒子は、得られるシリコン・コバルト膜の電気特性を調整するために含有させることができる。その具体例としては例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニオブウム、チタン、ケイ素、インジウムおよびスズを挙げることができる。これらは一種以上で含有することができる。金属または半導体の粒子の粒子径としては、例えば10~1,000nm程度が好ましい。粒子の形状としては、略球形の他、円盤状、円柱状、多角柱状、鱗片状等の任意の形状とすることができる。金属または半導

体の粒子の含有量としては、上記シリコン化合物およびコバルト化合物ならびに金属または半導体の粒子の合計量に対して、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

【0049】

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物は、それを塗布すべき基体に対する濡れ性を改良し、塗膜の表面平滑性を改良し、塗膜のぶつぶつやゆず肌の発生などを防止する目的に界面活性剤を含有することができる。

【0050】

このような界面活性剤としては、例えばフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤などを挙げることができる。

【0051】

上記フッ素系界面活性剤としては、例えば、エフトップEF301、同EF303、同EF352（以上、新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F173（以上、大日本インキ（株）製）、アサヒガードAG710（旭硝子（株）製）、フロラードFC-170C、同FC430、同FC431（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（以上、旭硝子（株）製）、BM-1000、同1100（以上、B. M-Chemie社製）、Schsego-Fluor（Schwegmann社製）などを挙げることができる。

【0052】

上記非イオン系界面活性剤としては、例えば、エマルゲン105、同430、同810、同920、レオドールSP-40S、同TW-L120、エマノール3199、同4110、エキセルP-40S、ブリッジ30、同52、同72、同92、アラッセル20、エマゾール320、ツイーン20、同60、マージ45（以上、（株）花王製）、ノニール55（三洋化成（株）製）、ケミスタット2500（三洋化成工業（株）製）、SN-EX9228（サンノブコ（株）製）、ノナール530（東邦化学工業（株）製）などを挙げることができる。

【0053】

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物において、これら界面活性剤の含有量は、組成物全体（本発明の組成物が後述の溶媒を含有するものであるときには溶媒も含む。）に対して好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下である。

【0054】

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物は、好ましくはさらに溶媒を含有し、溶液状または懸濁状態で使用される。

【0055】

ここで使用できる溶媒としては、上記のシリコン化合物および上記のコバルト化合物ならびに任意的に含有されるその他の成分を溶解または分散し、それらと反応しないものであれば特に限定されない。このような溶媒としては、例えば、炭化水素系溶媒およびエーテル系溶媒を好ましいものとして挙げることができる。

【0056】

これらの具体例としては、炭化水素系溶媒としてn-ペンタン、シクロペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘプタン、n-オクタン、シクロオクタン、デカン、シクロデカン、ジシクロペンタジエン水素化物、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワラン；エーテル系溶媒としてジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、p-ジオキサンを挙げることができる。これら溶媒は、単独でも、あるいは2種以上の混合物としても使用することができる。

【0057】

これらのうち、上記シリコン化合物とコバルト化合物の溶解性および得られる組成物の安定性の点から、炭化水素系溶媒または炭化水素系溶媒とエーテル系溶媒との混合物を用いることが好ましい。

【0058】

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物が溶媒を含有する場合、溶媒の使用量は、組成物中の固形分量（組成物の全量から溶媒を除いた量）が組成物全体の好ましくは0.1～50重量%、さらに好ましくは1～30重量%となる量である。

【0059】

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物は、基体上に塗布する前に、予め光照射に付すことができる。これにより、シリコン化合物の高分子量化が起り、組成物の塗布性が向上する。シリコン化合物をコバルト化合物と一緒にする前に、シリコン化合物単独に対し予め光照射を付しても同様の効果が得られる。照射する光としては、可視光線、紫外線、遠紫外線の他、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを使用することができる。これらの光源としては、好ましくは10～5,000Wの出力のものが用いられる。通常100～1,000Wで十分である。これらの光源の波長は原料のシラン化合物が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが、170nm～600nmが好ましい。

【0060】

光照射処理を行う際の温度は、好ましくは室温～300℃以下である。処理時間は0.1～30分程度である。光照射処理は、非酸化性雰囲気下で行うことが好ましい。

【0061】

シリコン・コバルト膜の形成方法

かくして得られた本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物は基体上に塗布されて組成物の塗膜を形成する。基体の材質、形状等は特に制限はないが、材質は次工程において熱処理を行う場合にはその処理温度に耐えられるものが好ましい。また、塗膜を形成する基体は平面でもよく段差のある非平面でもよく、その形態は特に限定されるものではない。これらの基体の材質としては、例えばガラス、金属、プラスチック、セラミックスなどを挙げることができる。ガラスとしては、例えば石英ガラス、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラス、鉛ガラスが使用でき、金属としては金、銀、銅、ニッケル、シリコン、アルミニウム、鉄の他ステンレス鋼などが使用できる。プラスチックとしては、例えばポリイミド、ポリエーテルスルホン等を挙げることができる。さらにこれらの材質形状は塊状、板状、フィルム形状などで特に制限されるものではない。

【0062】

上記組成物の塗布方法は、特に限定されず、スピンコート、ディップコート、カーテンコート、ロールコート、スプレーコート、インクジェット、印刷法などである。塗布は1回で行ってもよく、または複数回、重ね塗りすることもできる。

【0063】

塗膜の厚さは形成されるシリコン・コバルト膜の用途により適宜の値とすることができる。例えば、半導体用途に使用する場合には好ましくは10～100nm、さらに好ましくは20～60nmとすることができ、また、導電配線用として使用する場合の膜厚は好ましくは100～5,000nm、さらに好ましくは500～3,000nmとすることができる。

【0064】

なお、この厚さは、シリコン・コバルト膜形成用組成物が溶媒を含有するものである場合には、溶媒除去後の厚さとして理解されるべきである。

【0065】

本発明に用いられる基板は、さらに、同一基板上に疎水性部分と親水性部分を有する基

板として用いることもできる。それによって基板上の特定部分のみに塗膜を形成することもできる。

【0066】

本発明に用いられる同一基板上に疎水性部分と親水性部分を有する基板の疎水性部分に該当する部分は、例えばヘキサメチルシラザン、前記フッ素系界面活性剤等を含有する溶液を該当する部分のみに塗布した後、100～500℃で加熱処理することによって形成される。該当する部分のみにヘキサメチルシラザン、前記フッ素系界面活性剤等を含有する溶液を該当する疎水性部分に塗布するためには、あらかじめ基板の全面を後述の親水性に処理した後、必要とする親水性部分をカバーした後、該当する疎水性部分を疎水性になるよう処理するが、該当する親水性部分をカバーして疎水性に処理する。この親水性部分をカバーする方法は特に限定されない。例えば公知のフォトリソ法でパターンニングし疎水性部分に該当しない部分を公知のレジストでカバーする方法やマスキングテープを用いて該当しない部分をカバーした後該当する部分に本発明の組成物の塗膜を形成し、次いで公知の方法で使用したレジストまたはマスキングテープを剥離する方法等が用いられる。また、同様な方法で基板全面を疎水性に処理した後、特定部分を親水性処理することもできる。

【0067】

上記のようにして得られた本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物の塗膜を、次いで熱および/または光処理することによりシリコン・コバルト膜に変換する。

【0068】

上記加熱処理について、その温度は、100℃以上とするのが好ましく、150℃～500℃とするのがさらに好ましい。加熱時間は30秒から120分程度である。また、熱処理する時の雰囲気はできる限り酸素のない且つ水素が存在する雰囲気中で焼成すると良質の塗膜を得ることができるので好ましい。上記加熱処理雰囲気の水素は、例えば窒素、ヘリウム、アルゴンなどとの混合ガスとして用いてもよい。

【0069】

また、シリコン・コバルト膜形成用組成物の塗膜を光照射してシリコン・コバルト膜を形成することもできる。光処理には、例えば低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノンの如き希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源としては一般には、10～5,000Wの出力のものが用いられるが、通常100～1,000Wで十分である。これらの光源の波長は特に限定されないが、通常170nm～600nmである。また形成されるシリコン・コバルト膜の質の点でレーザー光の使用が特に好ましい。これらの光照射時の温度は通常室温～200℃である。また光照射に際しては、特定部位のみを照射するためにマスクを介して照射してもよい。

【0070】

シリコン・コバルト膜

上記のようにして得られたシリコン・コバルト膜は、金属性を示し、その用途により適宜の膜厚とすることができる。例えば、半導体用途に使用する場合には好ましくは5～1,000nm、さらに好ましくは30～500nmとすることができ、また、配線用の導電膜として使用する場合には好ましくは50～5,000nm、さらに好ましくは100～3,000nmとすることができる。

【0071】

上記のようにして得られた本発明のシリコン・コバルト膜は、シリコン・コバルト膜形成用組成物中のCo/Siの原子比を反映したCo/Siの原子比を有し、その値に応じた電気特性を示す。例えば、Co/Siの原子比を0.1～10程度とすることにより任意の導電性を示すシリコン・コバルト膜が得られる。例えば、半導体装置におけるオーミック接合の形成を避ける目的でシリコン層表面にシリコン・コバルト膜を形成する場合は、Co/Si原子比を0.5程度に設定することができる。

【0072】

本発明のシリコン・コバルト膜は、半導体をはじめ多くの電子デバイスの電気回路に好適に使用することができる。

【実施例】

【0073】

以下、実施例により本発明をさらに詳述する。

【0074】

実施例 1

窒素雰囲気中で、シクロペンタシランの20%トルエン溶液2.0gとシクロペンタジエニルコバルトジカルボニルの20%トルエン溶液1.2gを混合した溶液に高圧水銀ランプを用いて紫外線(365nmで50mW/cm²)を10分間照射した後、溶液を孔径0.1μmのPTFE製フィルターで濾過して塗布液を調整した。この塗布液を石英基板に1,000rpmでスピコートし100℃で5分間、さらに400℃で30分間加熱処理することにより金属光沢を有する薄膜が得られた。この膜厚をαstep(Tencor社製)で測定したところ150nmであった。この膜をESCA分析したところCoとSiのみが検出され、その強度比は1:2であった。そのESCAスペクトルを図1に示す。またこの膜の比抵抗を4端子法で測定したところ21μΩcmであった。

【0075】

実施例 2

実施例1のシクロペンタジエニルコバルトジカルボニルに替えてビスシクロペンタジエニルコバルト1.3gを用いた他は実施例1と同様にして塗布液を調整した。この塗布液をディップ法で石英基板に塗布した。100℃のホットプレート上で10分間プレバークした後、さらに500℃で加熱処理して膜厚3.2μmの金属光沢を有する膜を得た。この膜のESCA分析ではCoとSiのみが検出されその強度比は1:2であった。またこの膜の比抵抗を4端子法で測定したところ32μΩcmであった。

【0076】

実施例 3

実施例1に用いた溶媒のトルエンをドデシルベンゼンに替え、他は実施例1と同様にして塗布液を調整した。この塗布液をインクジェット法で石英基板上に直線状にパターン塗布し、さらにホットプレート上で400℃で1時間加熱処理して金属光沢を有する膜厚0.2μmの直線パターンを形成した。このもののシート抵抗は160Ω/□であった。

【図面の簡単な説明】

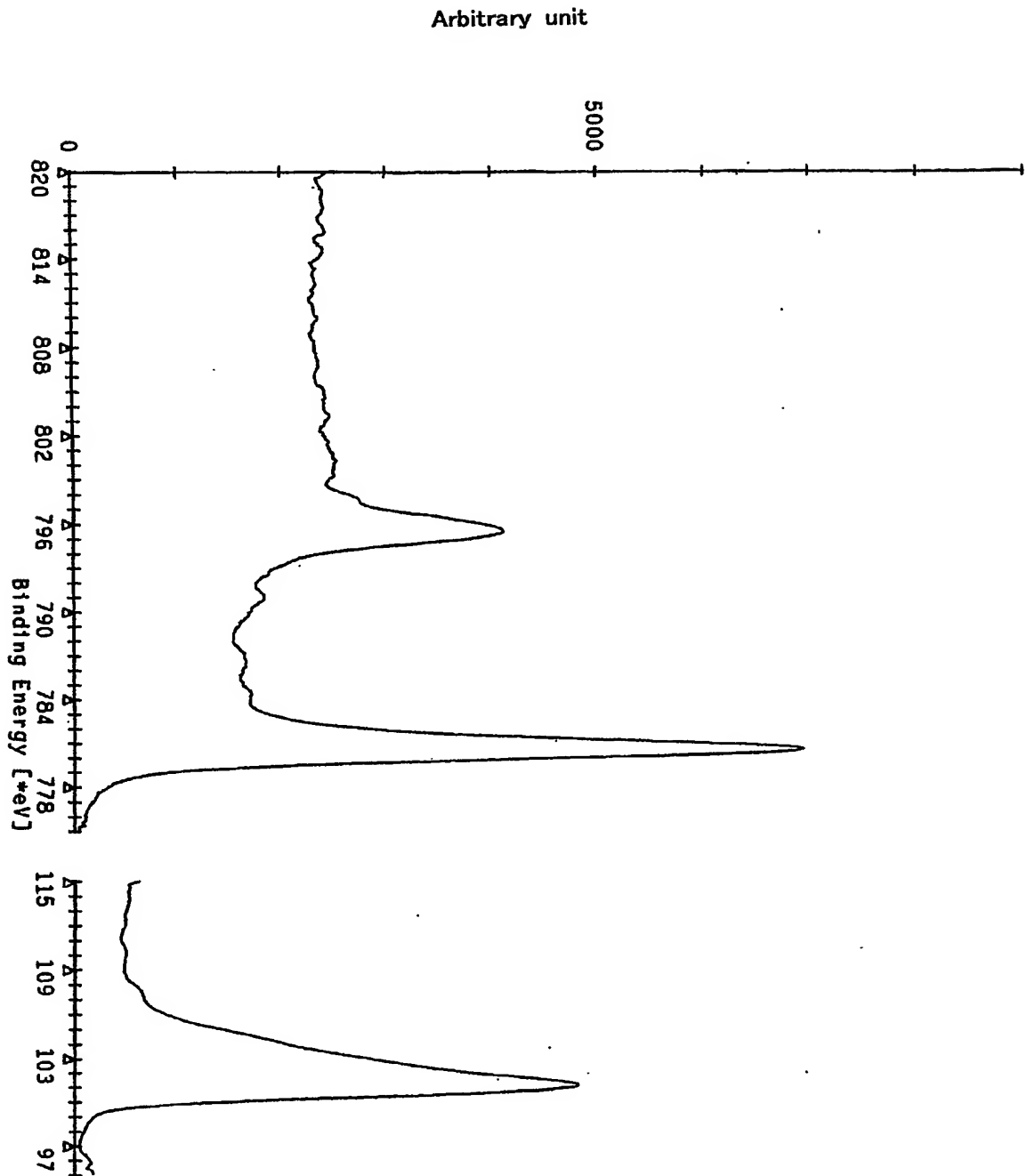
【0077】

【図1】実施例1で得られたシリコン・コバルト膜のESCAスペクトルである。

【書類名】図面

【図 1】

図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コストが安く、シリコン・コバルト膜を形成するための組成物と方法を提供する。

【解決手段】 シリコン化合物およびコバルト化合物を含有するシリコン・コバルト膜形成用組成物。この組成物を基体に塗布し、熱や光により処理するとシリコン・コバルト膜が形成される。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 5 6 1 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 1 7 8]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 9 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号

氏 名

J S R 株式会社